

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum
2. Dezember 2004 (02.12.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2004/103943 A1

(51) Internationale Patentklassifikation⁷: **C07C 51/265**,
63/16

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/005510

(22) Internationales Anmeldedatum:
21. Mai 2004 (21.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
103 23 461.6 23. Mai 2003 (23.05.2003) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme
von US): **BASF AKTIENGESELLSCHAFT** [DE/DE];
67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): **STORCK, Sebastian**
[DE/DE]; Uhlandstr. 37a, 68167 Mannheim (DE). **ZÜH-
LKE, Jürgen** [DE/DE]; Gilmstr. 66, 81377 München
(DE). **NETO, Samuel** [DE/DE]; R 7, 39, 68161 Mannheim
(DE). **ROSOWSKI, Frank** [DE/DE]; Burgstr. 28, 68165
Mannheim (DE).

(74) Anwalt: **THALHAMMER, Wolfgang**; Reitstötter,
Kinzebach & Partner (GbR), Sternwartstrasse 4, 81679
München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,
ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

- mit internationalem Recherchenbericht
- vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche geltenden
Frist; Veröffentlichung wird wiederholt, falls Änderungen
eintreffen

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der
PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: PRODUCTION OF ALDEHYDES, CARBOXYLIC ACIDS, AND/OR CARBOXYLIC ACID ANHYDRIDES BY
MEANS OF CATALYSTS CONTAINING VANADIUM OXIDE, TITANIUM DIOXIDE, AND ANTIMONY OXIDE

(54) Bezeichnung: HERSTELLUNG VON ALDEHYDEN, CARBONSÄUREN UND/ODER CARBONSÄUREANHYDRIDEN
MITTELS VANADIUMOXID, TITANDIOXID UND ANTIMONOXID ENTHALTENDER KATALYSATOREN

(57) Abstract: Disclosed is a method for producing aldehydes, carboxylic acids, and/or carboxylic acid anhydrides, especially ph-
thalic anhydride. According to said method, a gaseous stream comprising an aromatic hydrocarbon and molecular oxygen is directed
at least across one bed of a first catalyst and a bed of a second catalyst at a high temperature, the second catalyst being located down-
stream from the first catalyst in the direction of flow of the gaseous stream and having a higher activity than the first catalyst. The
catalytically active material of the first catalyst contains at least vanadium oxide, titanium oxide, and antimony oxide, the ratio be-
tween vanadium, which is rated as V₂O₅, and antimony, which is rated as Sb₂O₃, in the first catalyst ranging between 3.5:1 and 5:1.
Preferably, particulate antimony trioxide having an average particle size of 0.5 to 5 µm is used as the antimony oxide source in the
first catalyst. The inventive method allows the desired oxidation products to be obtained at a great yield across extended periods of
time.

(57) Zusammenfassung: Beschrieben wird ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäurean-
hydriden, insbesondere von Phthalsäureanhydrid, bei dem man einen gasförmigen Strom, der einen aromatischen Kohlenwasserstoff
und molekularen Sauerstoff umfasst, bei erhöhter Temperatur zumindest über ein Bett eines ersten Katalysators und ein Bett eines
in Strömungsrichtung des gasförmigen Stroms stromabwärts zum ersten Katalysator gelegenen zweiten Katalysators mit höherer
Aktivität als der erste Katalysator leitet, wobei die katalytisch aktive Masse des ersten Katalysators zumindest Vanadiumoxid, Titan-
dioxid und Antimonoxid enthält und das Verhältnis von Vanadium, berechnet als V₂O₅, zu Antimon, berechnet als Sb₂O₃, im ersten
Katalysator 3,5:1 bis 5:1 beträgt. Vorzugsweise verwendet man als Quelle des Antimonoxids im ersten Katalysator teilchenförmiges
Antimontrioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 bis 5 µm. Das Verfahren gestattet, die gewünschten Oxidati-onsprodukte
über längere Zeiträume in hoher Ausbeute zu erhalten.

WO 2004/103943 A1

Herstellung von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden mittels Vanadiumoxid, Titandioxid und Antimonoxid enthaltender Katalysatoren

Beschreibung

5

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, bei dem man einen gasförmigen Strom, der einen aromatischen Kohlenwasserstoff und ein molekulares Sauerstoff enthaltendes Gas umfasst, bei erhöhter Temperatur über ein Katalysatorbett leitet.

10

Eine Vielzahl von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden wird technisch durch katalytische Gasphasenoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen wie Benzol, o-, m- oder p-Xylol, Naphthalin, Toluol oder Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) in Festbettreaktoren, vorzugsweise Rohrbündelreaktoren, hergestellt.

15

Dabei werden je nach Ausgangsmaterial beispielsweise Benzaldehyd, Benzoesäure, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Isophthalsäure, Terephthalsäure oder Pyromellithsäureanhydrid gewonnen. Hierzu werden überwiegend Katalysatoren auf der Basis von Vanadiumoxid und Titandioxid verwendet.

20

Die Gasphasenoxidation ist stark exotherm. Es kommt zur Ausbildung lokaler Temperaturmaxima, so genannter Hot spots, in denen eine höhere Temperatur herrscht als im übrigen Teil der Katalysatorschüttung. Diese Hot spots geben Anlass zu Nebenreaktionen, wie der Totalverbrennung des Ausgangsmaterials, oder führen zur Bildung unerwünschter, vom Reaktionsprodukt nicht oder nur mit viel Aufwand abtrennbarer Nebenprodukte. Außerdem kann der Katalysator ab einer bestimmten Hot spot-Temperatur irreversibel geschädigt werden.

25

30

Zur Abschwächung dieser Hot spots wurde dazu übergegangen, unterschiedlich aktive Katalysatoren schichtweise in der Katalysatorschüttung anzuordnen, wobei der weniger aktive Katalysator zum Gaseintritt hin und der aktivere Katalysator zum Gasaustritt hin gelegen ist.

35

Die EP-A 1 063 222 offenbart ein Verfahren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation an drei oder mehr Katalysatorschichten. Es werden Katalysatoren ausgehend von einer Aufschlämmung hergestellt, die neben Titandioxid und untergeordneten Komponenten 121,86 g Ammoniummetavanadat und 37,89 g Antimontrioxid bzw. 96,48 g Ammoniummetavanadat und 37,50 g Antimontrioxid enthält. Die Aktivität der Katalysatoren wird durch Variation des Gehalts an Cäsium und Phosphor gesteuert.

40

Die US-A 4,356,112 beschreibt, dass bei Katalysatoren zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Mitverwendung von Antimon die Wärmebeständigkeit und Selektivität der Katalysatoren verbessert wird. Die besten Phthalsäureanhydrid-Ausbeuten werden bei einer Zweischichtanordnung mit einem Katalysator der Zusammensetzung

45

$V_2O_5:TiO_2:Nb_2O_5:P_2O_5:Cs_2O:Sb_2O_3 = 3:97:0,5:0,2:0,4:2,5$ in der ersten Schicht und

$V_2O_5:TiO_2:Nb_2O_5:P_2O_5:Cs_2O:Sb_2O_3 = 3:97:0,5:0,2:0,4:1,0$ in der zweiten Schicht erhalten.

5 Die DE 198 39 001 lehrt Schalenkatalysatoren für die Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, die Vanadiumoxid, Titandioxid und Antimonoxid enthalten und bei denen auf einem Träger zwei oder mehr Schichten katalytisch aktiver Massen aufgebracht sind, wobei die äußere Schicht einen verringerten Antimongehalt aufweist.

10 Die EP-A 0 522 871 beschreibt einen Katalysator zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid durch Gasphasenoxidation, bei dessen Herstellung eine fünfwertige Antimonverbindung als Antimonquelle verwendet wird. Die offenbarten Katalysatoren zeigen $V_2O_5:Sb_2O_3$ -Verhältnisse von 2:2,0 bzw. $V_2O_5:Sb_2O_5$ -Verhältnisse von 2:2,5.

15 Mit zunehmender Alterung des Katalysators in der ersten Schicht nimmt dessen Aktivität und damit sein Beitrag zum Gesamtumsatz der Reaktion ab. Es gelangt ein höherer Anteil nicht umgesetzter Kohlenwasserstoffe oder teiloxidierten Intermediate in die nachgelagerten Katalysatorschichten. Die Reaktion verlagert sich zunehmend in die nachgelagerten Katalysatorschichten, die zwar eine höhere Aktivität aber eine geringere Selektivität aufweisen. Insgesamt sinkt die Wertproduktausbeute daher mit zunehmender Betriebsdauer.

20 Der Erfindung liegt die Aufgabe zu Grunde, ein Verfahren bereitzustellen, das es gestattet, die gewünschten Oxidationsprodukte über längere Zeiträume in hoher Ausbeute zu erhalten.

25 Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, bei dem man einen gasförmigen Strom, der einen aromatischen Kohlenwasserstoff und einen molekularen Sauerstoff enthaltendes Gas umfasst, bei erhöhter Temperatur über ein Bett eines ersten Katalysators und ein Bett eines in Strömungsrichtung des gasförmigen Stroms stromabwärts zum ersten Katalysator gelegenen zweiten Katalysators mit höherer Aktivität als der erste Katalysator leitet, wobei die katalytisch aktive Masse des ersten Katalysators zumindest Vanadiumoxid, Titandioxid und Antimonoxid enthält und das Verhältnis von Vanadium, berechnet als V_2O_5 , zu Antimon, berechnet als Sb_2O_3 , im ersten Katalysator 3,5:1 bis 5:1, vorzugsweise 3,8:1 bis 4,5:1, beträgt.

40 Es wurde gefunden, dass ein niedrigeres Verhältnis von Vanadium zu Antimon als das angegebene im ersten Katalysator zu einer raschen Alterung des Katalysators und zur Verlagerung der Reaktion in die nachgelagerten Katalysatorschichten führt. Ein höheres Verhältnis als das angegebene führt insbesondere bei hohen Kohlenwasserstoff-Beladungen des Gasstroms zu einer ungenügenden Gesamtausbeute.

Vorzugsweise enthält auch die katalytisch aktive Masse des zweiten Katalysators zumindest Vanadiumoxid, Titandioxid und Antimonoxid und insbesondere ist das Verhält-

nis von Vanadium, berechnet als V_2O_5 , zu Antimon, berechnet als Sb_2O_3 , im zweiten Katalysator kleiner oder gleich dem entsprechenden Verhältnis im ersten Katalysator.

5 Bevorzugt sind Verfahren, bei denen man den gasförmigen Strom außerdem über ein Bett eines stromabwärts zum zweiten Katalysator gelegenen dritten und gegebenenfalls vierten Katalysators leitet. In der Regel enthält auch die katalytisch aktive Masse des dritten und vierten Katalysators Vanadiumoxid und Titandioxid.

10 Die Aktivität der Katalysatoren nimmt in Strömungsrichtung des Gasstroms stufenweise zu. Maßnahmen zur Steuerung der Aktivität von Gasphasenoxidaionskatalysatoren auf Basis von Vanadiumoxid und Titandioxid sind dem Fachmann an sich bekannt.

15 So können in der katalytisch aktiven Masse oxidische Verbindungen enthalten sein, die als Promotoren die Aktivität und Selektivität des Katalysators beeinflussen, beispielsweise indem sie seine Aktivität absenken oder erhöhen.

20 Als aktivitätssenkende Promotoren seien beispielhaft die Alkalimetalloxide, insbesondere Cäsiumoxid, Lithium-, Kalium- und Rubidiumoxid, Thallium(I)oxid, Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid, Eisenoxid, Nickeloxid, Kobaltoxid, Manganoxid, Zinnoxid, Silberoxid, Kupferoxid, Chromoxid, Molybdänoxid, Wolframoxid, Iridiumoxid, Tantaloxid, Nioboxid, Arsenoxid, Antimonoxid, Ceroxid genannt. In der Regel wird aus dieser Gruppe Cäsium als Promotor verwendet. Als Quellen dieser Elemente kommen die Oxide oder Hydroxide oder die thermisch in Oxide überführbare Salze wie Carboxylate, insbesondere die Acetate, Malonate oder Oxalate, Carbonate, Hydrogencarbonate oder Nitrate
25 in Betracht.

30 Als aktivitätserhöhender Zusatz eignen sich vor allem oxidische Phosphorverbindungen insbesondere Phosphorpentoxid. Als Phosphorquelle kommen insbesondere Phosphorsäure, phosphorige Säure, hypophosphorige Säure, Ammoniumphosphat oder Phosphorsäureester und vor allem Ammoniumdihydrogenphosphat in Betracht

35 Eine weitere Möglichkeit der Aktivitätssteuerung besteht in der Variation des Anteils der Aktivmasse am Gesamtgewicht des Katalysators, wobei höhere Aktivmassengehalte eine höhere Aktivität bedingen und umgekehrt.

40 Üblicherweise wird das Titandioxid in der Anatas-Form verwendet. Seine BET-Oberfläche beträgt im Allgemeinen 5 bis 50 m^2/g , vorzugsweise 8 bis 28 m^2/g . Bevorzugt besteht das eingesetzte Titandioxid in mindestens einer Katalysatorschicht aus einem Gemisch von Titandioxiden unterschiedlicher BET-Oberflächen. Dieses Gemisch aus Titandioxid Typen beinhaltet beispielsweise ein niederoberflächiges Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von vorteilhaft 5 bis 15 m^2/g , insbesondere 5 bis 10, und ein höheroberflächiges Titandioxid mit einer BET-Oberfläche von vorteilhaft 10 bis 70 m^2/g , insbesondere 15 bis 50. Insbesondere besteht das eingesetzte Titandioxid aus den zwei genannten Titandioxid Typen. Derartige Mischungen mit niederoberflächigem
45 TiO_2 haben den Vorteil, dass sich die BET-Oberfläche über die Lebensdauer des Kata-

lysators nicht verändert. Somit wird eine hohe Stabilität der Aktivität, d.h. eine längere Lebensdauer des Katalysators gewährleistet.

5 Als Vanadiumquelle eignen sich besonders Vanadiumpentoxid oder Ammoniummetavanadat.

10 Als Antimonquelle eignen sich verschiedene Antimonoxide, insbesondere Antimontrioxid. Im Allgemeinen verwendet man Antimontrioxid mit einer mittleren Teilchengröße (Maximum der Teilchengrößenverteilung) von 0,1 bis 10 μm . Besonders bevorzugt verwendet man als Quelle des Antimonoxids im ersten Katalysator teilchenförmiges Antimontrioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 bis 5 μm , insbesondere 1 bis 4 μm . Die Verwendung eines Antimontrioxids der angegebenen Teilchengröße führt zu einer deutlichen Verbesserung der Aktivität und Selektivität des ersten Katalysators.

15 Bei den im erfindungsgemäßen Verfahren verwendeten Katalysatoren handelt es sich im Allgemeinen um Schalenkatalysatoren, bei denen die katalytisch aktive Masse schalenförmig auf einem inerten Träger aufgebracht ist. Die Schichtdicke der katalytisch aktiven Masse beträgt in der Regel 0,02 bis 0,2 mm, vorzugsweise 0,05 bis 0,1 mm. Im Allgemeinen weisen die Katalysatoren eine schalenförmig aufgebrachte Aktivmasseschicht mit im Wesentlichen homogener chemischer Zusammensetzung auf.

25 Als inertes Trägermaterial können praktisch alle Trägermaterialien des Standes der Technik, wie sie vorteilhaft bei der Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Oxidation aromatischer Kohlenwasserstoffe zu Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden eingesetzt werden, Verwendung finden, beispielsweise Quarz (SiO_2), Porzellan, Magnesiumoxid, Zinndioxid, Siliciumcarbid, Rutil, Tonerde (Al_2O_3), Aluminiumsilikat, Steatit (Magnesiumsilikat), Zirkoniumsilikat, Cersilikat oder Mischungen dieser Trägermaterialien. Das Trägermaterial ist in der Regel nicht-porös. Als vorteilhafte Trägermaterialien sind insbesondere Steatit und Siliciumcarbid hervorzuheben. Die Form des Trägermaterials ist für die erfindungsgemäßen Präkatalysatoren und Schalenkatalysatoren im Allgemeinen nicht kritisch. Beispielsweise können Katalysatorträger in Form von Kugeln, Ringen, Tabletten, Spiralen, Röhren, Extrudaten oder Splitt verwendet werden. Die Dimensionen dieser Katalysatorträger entsprechen denen üblicherweise zur Herstellung von Schalenkatalysatoren für die Gasphasenpartialoxidation von aromatischen Kohlenwasserstoffen verwendeten Katalysatorträgern. Bevorzugt wird Steatit in Form von Kugeln mit einem Durchmesser von 3 bis 6 mm oder von Ringen mit einem äußeren Durchmesser von 5 bis 9 mm und einer Länge von 4 bis 7 mm verwendet.

40 Die Aufbringung der einzelnen Schichten des Schalenkatalysators kann mit beliebigen an sich bekannten Methoden erfolgen, z. B. durch Aufsprühen von Lösungen oder Suspensionen in der Dragiertrommel oder Beschichtung mit einer Lösung oder Suspension in einer Wirbelschicht. Dabei können der katalytisch aktiven Masse organische Binder, bevorzugt Copolymere, vorteilhaft in Form einer wässrigen Dispersion, von Vinylacetat/Vinylacrylat, Vinylacetat/Acrylat, Styrol/Acrylat, Vinylacetat/Maleat, Vinylace-

5 tat/Ethylen sowie Hydroxyethylcellulose zugesetzt werden, wobei mit Vorteil Binder-
mengen von 3 bis 20 Gew.-%, bezogen auf den Feststoffgehalt der Lösung der Aktiv-
massenbestandteile, eingesetzt werden. Wird die katalytisch aktive Masse ohne orga-
nische Bindemittel auf den Träger aufgetragen, so sind Beschichtungstemperaturen
10 über 150 °C von Vorteil. Bei Zusatz der oben angegebenen Bindemittel liegen die
brauchbaren Beschichtungstemperaturen je nach verwendetem Bindemittel zwischen
50 und 450 °C. Die aufgetragenen Bindemittel brennen nach dem Einfüllen des Kataly-
sators und Inbetriebnahme des Reaktors innerhalb kurzer Zeit aus. Der Binderzusatz
hat zudem den Vorteil, dass die Aktivmasse gut auf dem Träger haftet, so dass Trans-
10 port und Einfüllen des Katalysators erleichtert werden.

15 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit drei
Katalysatorschichten weisen die Katalysatoren folgende Zusammensetzung auf (wobei
die erste Schicht die in Strömungsrichtung des Gasstroms am weitesten stromaufwärts
angeordnete Schicht ist):

für die erste Schicht:

7 bis 10 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Ak-
tivmasse:

20 6 bis 11 Gew.-% Vanadiumpentoxid

1,2 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid

0,1 bis 1 Gew.-% eines Alkali (berechnet als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid
enthält und als Rest auf 100 Gew.-% Titandioxid, vorzugsweise in Anatasmodifikation
mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 30 m²/g

25

für die zweite Schicht:

7 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Ak-
tivmasse:

5 bis 13 Gew.-% Vanadiumpentoxid

30 0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid

0 bis 0,4 Gew.-% eines Alkali (berechnet als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid

0 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)

enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid, vorzugsweise in Anatasmodifikation
mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 40 m²/g

35

für die dritte Schicht:

8 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Ak-
tivmasse:

5 bis 30 Gew.-% Vanadiumpentoxid

40 0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid

0 bis 0,3 Gew.-% eines Alkali (berechnet als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid

0,05 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)

enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid, vorzugsweise in Anatasmodifikation
mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 50 m²/g.

45

Das Verhältnis der von der ersten, zweiten und dritten Schicht eingenommenen Volumina beträgt vorzugsweise 120 bis 200 : 50 bis 100 : 50 bis 100.

- 5 In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens mit vier Katalysatorschichten weisen die Katalysatoren folgende Zusammensetzung auf (wobei die erste Schicht die in Strömungsrichtung des Gasstroms am weitesten stromaufwärts angeordnete Schicht ist):

für die erste Schicht:

- 10 7 bis 10 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:
6 bis 11 Gew.-% Vanadiumpentoxid
1,2 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid
0,1 bis 1 Gew.-% eines Alkali (berechnet als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid
15 enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid, vorzugsweise in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 5 bis 30 m²/g

für die zweite Schicht:

- 20 7 bis 10 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:
4 bis 15 Gew.-% Vanadiumpentoxid
0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid
0,1 bis 1 Gew.-% eines Alkali (berechnet als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid
0 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)
25 enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid, vorzugsweise in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 10 bis 35 m²/g

für die dritte Schicht:

- 30 7 bis 10 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:
5 bis 13 Gew.-% Vanadiumpentoxid
0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid
0 bis 0,4 Gew.-% eines Alkali (berechnet als Alkalimetall), insbesondere Cäsiumoxid
0 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)
35 enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid, vorzugsweise in Anatasmodifikation mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 40 m²/g

für die vierte Schicht:

- 40 8 bis 12 Gew.-% Aktivmasse bezogen auf den gesamten Katalysator, wobei diese Aktivmasse:
10 bis 30 Gew.-% Vanadiumpentoxid
0 bis 3 Gew.-% Antimontrioxid
0,05 bis 0,4 Gew.-% Phosphorpentoxid (berechnet als P)
enthält und als Rest zu 100 Gew.-% Titandioxid, vorzugsweise in Anatasmodifikation
45 mit einer BET-Oberfläche von 15 bis 50 m²/g.

Das Verhältnis der von der ersten, zweiten, dritten und vierten Schicht eingenommenen Volumina beträgt vorzugsweise 80 bis 160 : 20 bis 60 : 30 bis 100 : 40 bis 90.

- 5 Gewünschtenfalls kann man für die Phthalsäureanhydridherstellung noch einen nachgeschalteten Finishing-Reaktor vorsehen, wie er beispielsweise in der DE-A 198 07 018 oder DE-A 20 05 969 A beschrieben ist. Als Katalysator verwendet man dabei im Vergleich zum Katalysator der letzten Schicht vorzugsweise einen noch aktiveren Katalysator.

10

Das erfindungsgemäße Verfahren eignet sich generell zur Gasphasenoxidation aromatischer C₆- bis C₁₀-Kohlenwasserstoffe, wie Benzol, den Xylenen, Toluol, Naphthalin oder Durol (1,2,4,5-Tetramethylbenzol) zu Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden wie Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid, Benzoesäure und/oder Pyromellithsäuredianhydrid. Das Verfahren eignet sich besonders zur Herstellung von Phthalsäureanhydrid aus o-Xylol und/oder Naphthalin.

15

20

Zu diesem Zweck werden die Katalysatoren in von außen auf die Reaktionstemperatur, beispielsweise mittels Salzschnmelzen, thermostatisierte Reaktionsrohre gefüllt und über die so bereitete Katalysatorschüttung das Reaktionsgas Temperaturen von im allgemeinen 300 bis 450 °C, vorzugsweise von 320 bis 420 °C und besonders bevorzugt von 340 bis 400 °C und bei einem Überdruck von im allgemeinen 0,1 bis 2,5 bar, vorzugsweise von 0,3 bis 1,5 bar mit einer Raumgeschwindigkeit von im allgemeinen 750 bis 5000 h⁻¹ geleitet.

25

30

Das dem Katalysator zugeführte Reaktionsgas wird im allgemeinen durch Vermischen von einem molekularen Sauerstoff enthaltenden Gas, das außer Sauerstoff noch geeignete Reaktionsmoderatoren und/oder Verdünnungsmittel, wie Dampf, Kohlendioxid und/oder Stickstoff, enthalten kann, mit dem zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoff erzeugt, wobei das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas im allgemeinen 1 bis 100 mol-%, vorzugsweise 2 bis 50 mol-% und besonders bevorzugt 10 bis 30 mol-% Sauerstoff, 0 bis 30 mol-%, vorzugsweise 0 bis 10 mol-% Wasserdampf sowie 0 bis 50 mol-%, vorzugsweise 0 bis 1 mol-% Kohlendioxid, Rest Stickstoff, enthalten kann. Zur Erzeugung des Reaktionsgases wird das molekulare Sauerstoff enthaltende Gas im allgemeinen mit 30 g bis 150 g je Nm³ Gas, vorzugsweise 60 bis 120 g je Nm³, des zu oxidierenden, aromatischen Kohlenwasserstoffs beschickt.

35

40

Man kann zwei oder mehr Zonen, vorzugsweise zwei Zonen der im Reaktionsrohr befindlichen Katalysatorschüttung auf unterschiedliche Reaktionstemperaturen thermostatisieren, wozu beispielsweise Reaktoren mit getrennten Salzbadern eingesetzt werden können. Alternativ kann die Gasphasenoxidation auch ohne Aufteilung in Temperaturzonen bei einer Reaktionstemperatur durchgeführt werden.

45

Die Erfindung wird durch die beigefügte Figur und die folgenden Beispiele näher veranschaulicht. In den Beispielen ist die in Strömungsrichtung des Gasstroms am weitesten

ten stromaufwärts gelegene Katalysatorschicht als Oberschicht, die am weitesten stromabwärts gelegene Katalysatorschicht als Unterschicht bezeichnet. Dazwischen befinden sich eine oder zwei Mittelschichten. Die Messung der Teilchengröße des Antimontrioxids erfolgte mit Hilfe eines Fritsch Particle Sizer "Analysette 22" im Messbereich von 0,3 bis 300 µm mit einer Auflösung von 62 Kanälen. Die Messdauer betrug 2

Scans. Die Auswertung erfolgte nach der Fraunhofer-Methode.

Fig. 1 zeigt den zeitlichen Verlauf der Stabilitätskennzahl, die die in den der ersten Schicht nachgeordneten Katalysatorschichten erzeugte Wärmemenge relativ zur Gesamtwärmemenge angibt, für die Katalysatoren der Beispiele 1 und 2.

Beispiele

Herstellungsbeispiel 1 (erfindungsgemäß):

Oberschicht:

29,8 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 69,6 g Anatas (BET-Oberfläche 20 m²/g), 7,1 g V₂O₅, 1,8 g Sb₂O₃ (Maximum der Partikelgrößenverteilung von 2,36 µm), 0,46 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 h lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, Außendurchmesser x Länge x Innendurchmesser, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8,0 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400 °C für 4 h 6,8 Gew.-% V₂O₅, 1,7 Gew.-% Sb₂O₃, 0,33 Gew.-% Cs. (Verhältnis V₂O₅:Sb₂O₃ = 4).

Mittelschicht:

26,6 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 79,9 g Anatas (BET-Oberfläche 20 m²/g), 7,55 g V₂O₅, 1,89 g Sb₂O₃, 0,14 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 h lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 55 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8,7 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400 °C für 4 h 6,4 Gew.-% V₂O₅, 1,7 Gew.-% Sb₂O₃, 0,09 Gew.-% Cs.

Unterschicht:

17,4 g Anatas (BET-OF 9 m²/g), 69,6 g Anatas (BET-OF 27 m²/g), 21,7 g V₂O₅, 1,5 g NH₄H₂PO₄ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 h lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 55 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 9,0 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400 °C für 4 h 20,0 Gew.-% V₂O₅, 0,37 Gew.-% P.

Beispiel 2 (Vergleich):

Oberschicht:

29,8 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 69,6 g Anatas (BET-Oberfläche 20 m²/g), 7,1 g V₂O₅, 2,3 g Sb₂O₃ (Maximum der Partikelgrößenverteilung von 2,36 µm), 0,46 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 h lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8,0 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400 °C für 4 h 6,8 Gew.-% V₂O₅, 2,2 Gew.-% Sb₂O₃, 0,33 Gew.-% Cs (Verhältnis V₂O₅:Sb₂O₃ = 3).

Mittelschicht:

26,6 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 79,9 g Anatas (BET-OF 20 m²/g), 7,55 g V₂O₅, 1,89 g Sb₂O₃, 0,14 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 h lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 55 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8,7 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400 °C für 4 h 6,4 Gew.-% V₂O₅, 1,7 Gew.-% Sb₂O₃, 0,09 Gew.-% Cs.

Unterschicht:

17,4 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 69,6 g Anatas (BET-Oberfläche 27 m²/g),
21,7 g V₂O₅, 1,5 g NH₄H₂PO₄ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und
5 15 h lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 55 g einer wässrigen Dis-
persion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte
das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in
Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der auf-
getragenen Aktivmassenschale betrug 9,0 % des Gesamtgewichts des fertigen Kataly-
10 sators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination
bei 400 °C für 4 h 20,0 Gew.-% V₂O₅, 0,37 Gew.-% P.

15 Herstellungsbeispiel 3 (erfindungsgemäß):

Oberschicht:

29,3 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 69,8 g Anatas (BET-Oberfläche 20 m²/g),
20 7,8 g V₂O₅, 1,9 g Sb₂O₃ (Maximum der Partikelgrößenverteilung von 2,36 µm), 0,49 g
Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 h lang gerührt.
Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%)
aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der
Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7
25 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassen-
schale betrug 8,0 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination
bei 400 °C für 4 h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 1,8 Gew.-% Sb₂O₃, 0,36 Gew.-% Cs (Verhältnis
30 V₂O₅:Sb₂O₃ = 4).

Mittelschicht 1:

24,6 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 74,5 g Anatas (BET-Oberfläche 27 m²/g), 7,8 g V₂O₅, 2,6 g Sb₂O₃, 0,35 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 h lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8,0 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400 °C für 4 h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 2,4 Gew.-% Sb₂O₃, 0,26 Gew.-% Cs.

Mittelschicht 2:

24,8 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 74,5 g Anatas (BET-Oberfläche 27 m²/g), 7,8 g V₂O₅, 2,6 g Sb₂O₃, 0,13 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 h lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8,0 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400 °C für 4 h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 2,4 Gew.-% Sb₂O₃, 0,10 Gew.-% Cs.

Unterschicht:

17,2 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 69,1 g Anatas (BET-Oberfläche 27 m²/g), 21,9 g V₂O₅, 1,5 g NH₄H₂PO₄ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 h lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 55 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8,0 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400 °C für 4 h 20,0 Gew.-% V₂O₅, 0,38 Gew.-% P.

Herstellungsbeispiel 4 (Vergleich):

Oberschicht:

- 5 29,3 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 69,8 g Anatas (BET-Oberfläche 20 m²/g), 7,8 g V₂O₅, 2,6 g Sb₂O₃, (Maximum der Partikelgrößenverteilung von 2,36 µm), 0,49 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 h lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyllaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der
- 10 Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8,0 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators.

- Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400 °C für 4 h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 2,4 Gew.-% Sb₂O₃, 0,36 Gew.-% Cs (Verhältnis V₂O₅:Sb₂O₃ = 3).
- 15

Mittelschicht 1:

- 20 24,6 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 74,5 g Anatas (BET-Oberfläche 27 m²/g), 7,8 g V₂O₅, 2,6 g Sb₂O₃, 0,35 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 h lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyllaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper
- 25 (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8,0 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators.

- Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400 °C für 4 h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 2,4 Gew.-% Sb₂O₃, 0,26 Gew.-% Cs.
- 30

Mittelschicht 2:

- 35 24,8 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 74,5 g Anatas (BET-Oberfläche 27 m²/g), 7,8 g V₂O₅, 2,6 g Sb₂O₃, 0,13 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 h lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinyllaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen.
- 40 Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8,0 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400 °C für 4 h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 2,4 Gew.-% Sb₂O₃, 0,10 Gew.-% Cs.

Unterschicht:

17,2 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 69,1 g Anatas (BET-Oberfläche 27 m²/g),
21,9 g V₂O₅, 1,5 g NH₄H₂PO₄ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und
5 15 h lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 55 g einer wässrigen Dis-
persion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte
das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in
Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der auf-
getragenen Aktivmassenschale betrug 8,0 % des Gesamtgewichts des fertigen
10 Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination
bei 400 °C für 4 h 20,0 Gew.-% V₂O₅, 0,38 Gew.-% P.

15 Herstellungsbeispiel 5:

Oberschicht:

29,3 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 69,8 g Anatas (BET-Oberfläche 20 m²/g),
20 7,8 g V₂O₅, 1,9 g Sb₂O₃ (Maximum der Partikelgrößenverteilung von 7,42 µm), 0,49 g
Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 h lang gerührt.
Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%)
aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der
Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7
25 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassen-
schale betrug 8,0 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination
bei 400 °C für 4 h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 1,8 Gew.-% Sb₂O₃, 0,36 Gew.-% Cs.

30 Mittelschicht 1:

24,6 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 74,5 g Anatas (BET-Oberfläche 27 m²/g),
35 7,8 g V₂O₅, 2,6 g Sb₂O₃, 0,35 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser sus-
pendiert und 15 h lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer
wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. An-
schließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper
(Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen.
Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8,0 % des Gesamtgewichts
40 des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination
bei 400 °C für 4 h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 2,4 Gew.-% Sb₂O₃, 0,26 Gew.-% Cs.

Mittelschicht 2:

24,8 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 74,5 g Anatas (BET-Oberfläche 27 m²/g), 7,8 g V₂O₅, 2,6 g Sb₂O₃, 0,13 g Cs₂CO₃ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 h lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 50 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8,0 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators.

Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400 °C für 4 h 7,1 Gew.-% V₂O₅, 2,4 Gew.-% Sb₂O₃, 0,10 Gew.-% Cs.

15 Unterschicht:

17,2 g Anatas (BET-Oberfläche 9 m²/g), 69,1 g Anatas (BET-Oberfläche 27 m²/g), 21,9 g V₂O₅, 1,5 g NH₄H₂PO₄ wurden in 550 ml entionisiertem Wasser suspendiert und 15 h lang gerührt. Dieser Suspension wurden anschließend 55 g einer wässrigen Dispersion (50 Gew.-%) aus Vinylacetat und Vinylaurat zugegeben. Anschließend erfolgte das Aufbringen der Suspension auf 1200 g Steatitformkörper (Magnesiumsilikat) in Form von Ringen (7 x 7 x 4 mm, AD x L x ID) durch Aufsprühen. Das Gewicht der aufgetragenen Aktivmassenschale betrug 8,0 % des Gesamtgewichts des fertigen Katalysators.

25 Die auf diese Weise aufgebrachte katalytisch aktive Masse enthielt nach Kalzination bei 400 °C für 4 h 20,0 Gew.-% V₂O₅, 0,38 Gew.-% P.

Katalytische Tests:

30 Die Tests erfolgten in einem salzbadgekühlten Reaktor mit einer Länge von 3,85 m und einem Innendurchmesser von 25 mm, in den die Katalysatoren der Beispiele 1 bis 5 beginnend mit dem Unterschichtkatalysator eingefüllt wurden. Zur Aufnahme eines Temperaturprofils war der Reaktor mit einem über die gesamte Reaktorlänge beweglichen Thermoelement ausgestattet. Das Element wurde in einer Hülse mit einem Außendurchmesser von 2 mm gehalten. Durch das Rohr wurden stündlich von oben nach unten 4,0 Nm³-Luft mit o-Xylol (mindestens 98,5 % Reinheit) von 80 oder 100 g/Nm³ geleitet. Dabei wurden die in der nachstehenden Tabelle zusammengefassten Ergebnisse erhalten („PSA-Ausbeute“ bedeutet Masseteile erhaltenes Phthalsäureanhydrid, bezogen auf 100 Masseteile reines o-Xylol).

Bestimmung der Stabilitätskennzahl

Die Stabilitätskennzahl $S(\text{Stab})$ gibt die in den der ersten Schicht nachgeordneten Katalysatorschichten erzeugte Wärmemenge relativ zur Gesamtwärmemenge an. Sie ist durch folgende Gleichung definiert:

$$S(\text{Stab}) = A(2 + 3 + \dots)/A(1 + 2 + 3 + \dots)$$

worin $A(1 + 2 + 3 + \dots)$ für die integrierte Fläche unter der Temperatur-Schütthöhen-Kurve aller Katalysatorschichten steht und $A(2 + 3 + \dots)$ für die entsprechende Fläche für die der ersten Schicht nachgeordneten Katalysatorschichten. Die Temperatur-Schütthöhen-Kurve kann leicht durch grafische Auftragung der mittels des Thermoelements bestimmten Temperatur gegen die Position des Thermoelements erhalten werden.

Fig. 1 zeigt den zeitlichen Verlauf von $S(\text{Stab})$ für die Katalysatoren der Beispiele 1 und 2 im Vergleich. Man sieht, dass beim erfindungsgemäßen Beispiel 1 im betrachteten Zeitraum geringere Wärmemengen in der zweiten und dritten Katalysatorschicht entstehen.

Tabelle 1:

20

	Beispiel 1	Beispiel 2	Beispiel 3	Beispiel 4	Beispiel 5
Schüttungslänge [cm]	170, 70, 70	170, 70, 70	130, 50, 80, 60	130, 50, 80, 60	130, 50, 80, 60
Beladung [g/Nm³]	80	80	100	100	100
Laufzeit [d]	60	60	43	44	42
Salzbad-temp. [°C]	360	361	354	353	350
Hotspot-Temp. OS [°C]	440	435	440	437	444
Phthalid [Gew.-%]	0,01	0,04	0,02	0,04	0,07
PSA-Ausbeute	114,2	112,4	113,5	113,0	112,7

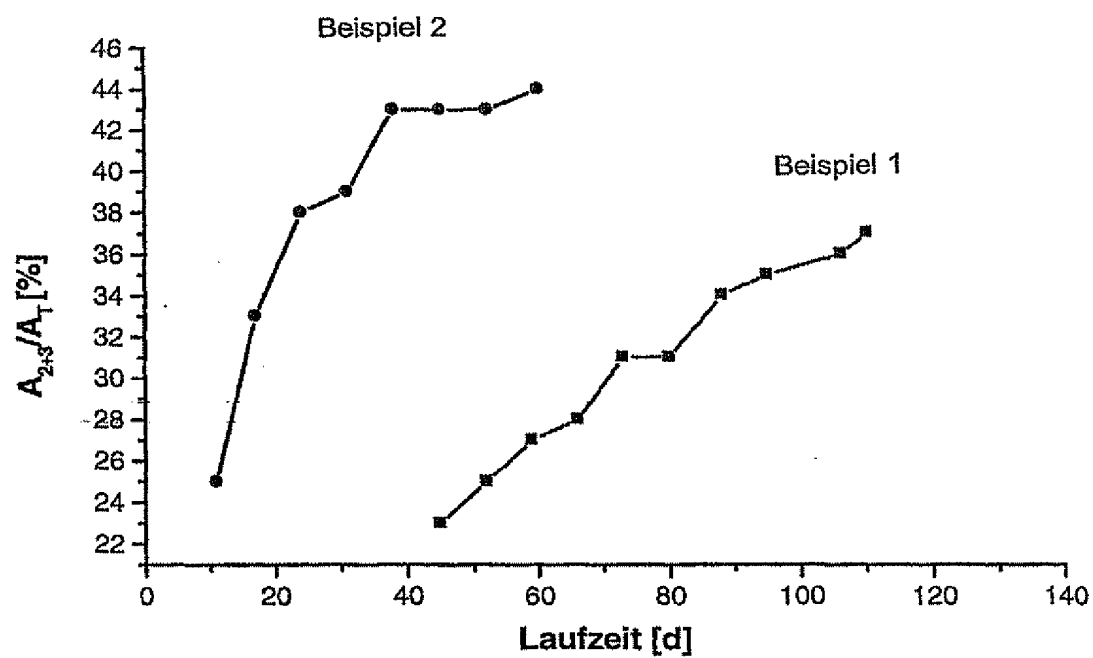
Der Vergleich von Beispiel 1 und 2 bzw. Beispiel 3 und 4 zeigt, dass unter Verwendung eines Katalysators mit erfindungsgemäßem $\text{V}_2\text{O}_5:\text{Sb}_2\text{O}_3$ -Verhältnis in der ersten Schicht höhere Ausbeuten erzielt werden. Der Vergleich von Beispiel 3 und 5 zeigt den Einfluss der Teilchengröße des zur Herstellung des ersten Katalysators verwendeten Antimontrioxids.

25

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Aldehyden, Carbonsäuren und/oder Carbonsäureanhydriden, bei dem man einen gasförmigen Strom, der einen aromatischen Kohlenwasserstoff und ein molekulares Sauerstoff enthaltendes Gas umfasst,
5 bei erhöhter Temperatur über ein Bett eines ersten Katalysators und ein Bett eines in Strömungsrichtung des gasförmigen Stroms stromabwärts zum ersten Katalysator gelegenen zweiten Katalysators mit höherer Aktivität als der erste Katalysator leitet, wobei die katalytisch aktive Masse des ersten Katalysators zumindest Vanadiumoxid, Titandioxid und Antimonoxid enthält und das Verhältnis von Vanadium, berechnet als V_2O_5 , zu Antimon, berechnet als Sb_2O_3 , im ersten Katalysator 3,5:1 bis 5:1 beträgt.
2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei das Verhältnis von Vanadium zu Antimon im
15 ersten Katalysator 3,8:1 bis 4,5:1 beträgt.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem man als Quelle des Antimonoxids im ersten Katalysator teilchenförmiges Antimontrioxid mit einer mittleren Teilchengröße von 0,5 bis 5 μm verwendet.
- 20 4. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man den gasförmigen Strom außerdem über ein Bett eines stromabwärts zum zweiten Katalysator gelegenen dritten und gegebenenfalls vierten Katalysators leitet.
- 25 5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem die katalytisch aktive Masse des zweiten Katalysators zumindest Vanadiumoxid, Titandioxid und Antimonoxid umfasst und das Verhältnis von Vanadium zu Antimon im zweiten Katalysator kleiner oder gleich dem entsprechenden Verhältnis im ersten Katalysator ist.
- 30 6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, bei dem man als aromatischen Kohlenwasserstoff o-Xylol und/oder Naphthalin einsetzt und Phthalsäureanhydrid herstellt.
- 35 7. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Beladung des gasförmigen 30 g bis 150 g aromatischer Kohlenwasserstoff pro Nm^3 Gas beträgt.

Fig. 1



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/EP2004/005510

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C07C51/265 C07C63/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C07C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 539 878 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 5 May 1993 (1993-05-05) Seite 3, Zeilen 15-55; Seite 7, Zeile 25 - Seite 8, Zeile 10; Tabellen 1,2: Katalysatoren K,L,M,N; Beispiele 8,9; Controls 5,6; Ansprüche 1-12	1,2,4-7
X	EP 0 163 231 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 4 December 1985 (1985-12-04) page 2, line 16 - page 3, line 3; claim 1; example 13	1,2,4-7
A	EP 0 676 400 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 11 October 1995 (1995-10-11) page 4, lines 40-45; examples 7-21; tables 8-10	1-7

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *8* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

11 October 2004

Date of mailing of the international search report

25/10/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Cooper, S

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/EP2004/005510

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0539878	A	05-05-1993	AU 650796 B2	30-06-1994
			AU 2729692 A	29-04-1993
			CZ 9203209 A3	12-05-1993
			DE 69207552 D1	22-02-1996
			DE 69207552 T2	05-06-1996
			EP 0539878 A2	05-05-1993
			ES 2084240 T3	01-05-1996
			JP 3130681 B2	31-01-2001
			JP 5194467 A	03-08-1993
			KR 133049 B1	17-04-1998
			PL 296341 A1	12-07-1993
			US 5229527 A	20-07-1993
EP 0163231	A	04-12-1985	JP 1460308 C	28-09-1988
			JP 60246343 A	06-12-1985
			JP 63007536 B	17-02-1988
			JP 1847085 C	07-06-1994
			JP 4013026 B	06-03-1992
			JP 61025642 A	04-02-1986
			JP 1730682 C	29-01-1993
			JP 4015020 B	16-03-1992
			JP 61028456 A	08-02-1986
			CA 1261860 A1	26-09-1989
			DE 3576074 D1	29-03-1990
			EP 0163231 A1	04-12-1985
			NZ 212129 A	27-11-1987
			US 4665200 A	12-05-1987
EP 0676400	A	11-10-1995	AU 689210 B2	26-03-1998
			AU 1629895 A	12-10-1995
			CN 1116197 A ,B	07-02-1996
			DE 69521821 D1	30-08-2001
			DE 69521821 T2	20-12-2001
			EP 0676400 A2	11-10-1995
			JP 2933504 B2	16-08-1999
			JP 8041067 A	13-02-1996
			US 5504218 A	02-04-1996

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2004/005510

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 C07C51/265 C07C63/16

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RESEARCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 C07C

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP 0 539 878 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 5. Mai 1993 (1993-05-05) Seite 3, Zeilen 15-55; Seite 7, Zeile 25 - Seite 8, Zeile 10; Tabellen 1,2; Katalysatoren K,L,M,N; Beispiele 8,9; Controls 5,6; Ansprüche 1-12	1,2,4-7
X	EP 0 163 231 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 4. Dezember 1985 (1985-12-04) Seite 2, Zeile 16 - Seite 3, Zeile 3; Anspruch 1; Beispiel 13	1,2,4-7
A	EP 0 676 400 A (NIPPON CATALYTIC CHEM IND) 11. Oktober 1995 (1995-10-11) Seite 4, Zeilen 40-45; Beispiele 7-21; Tabellen 8-10	1-7

☐ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der für zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

11. Oktober 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

25/10/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Cooper, S

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/005510

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP 0539878	A	05-05-1993	AU 650796 B2	30-06-1994
			AU 2729692 A	29-04-1993
			CZ 9203209 A3	12-05-1993
			DE 69207552 D1	22-02-1996
			DE 69207552 T2	05-06-1996
			EP 0539878 A2	05-05-1993
			ES 2084240 T3	01-05-1996
			JP 3130681 B2	31-01-2001
			JP 5194467 A	03-08-1993
			KR 133049 B1	17-04-1998
			PL 296341 A1	12-07-1993
			US 5229527 A	20-07-1993
EP 0163231	A	04-12-1985	JP 1460308 C	28-09-1988
			JP 60246343 A	06-12-1985
			JP 63007536 B	17-02-1988
			JP 1847085 C	07-06-1994
			JP 4013026 B	06-03-1992
			JP 61025642 A	04-02-1986
			JP 1730682 C	29-01-1993
			JP 4015020 B	16-03-1992
			JP 61028456 A	08-02-1986
			CA 1261860 A1	26-09-1989
			DE 3576074 D1	29-03-1990
			EP 0163231 A1	04-12-1985
			NZ 212129 A	27-11-1987
			US 4665200 A	12-05-1987
EP 0676400	A	11-10-1995	AU 689210 B2	26-03-1998
			AU 1629895 A	12-10-1995
			CN 1116197 A ,B	07-02-1996
			DE 69521821 D1	30-08-2001
			DE 69521821 T2	20-12-2001
			EP 0676400 A2	11-10-1995
			JP 2933504 B2	16-08-1999
			JP 8041067 A	13-02-1996
			US 5504218 A	02-04-1996